

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

PATENT APPLICATION  
Q67446

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Yasushi HARA, et al.

Appln. No.: 09/996,773

Confirmation No.: 4591

Filed: November 30, 2001

For: RESIST STRIPPER

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

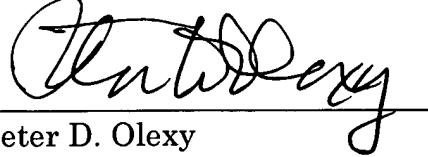


Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,



Peter D. Olexy  
Registration No. 24,513

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-369625  
Japan 2000-399153  
Japan 2000-399154  
Japan 2001-70360  
Japan 2001-123252

Date: May 1, 2002

RECEIVED  
MAY 02 2002  
TC 1700

日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月30日

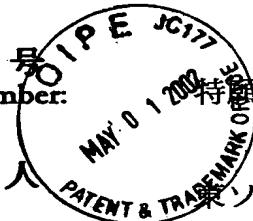
出願番号

Application Number:

2000-369625

出願人

Applicant(s):



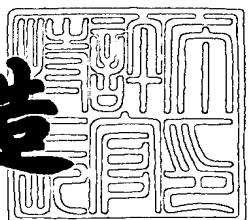
株式会社

RECEIVED  
MAY 02 2002  
TC 1700

2001年12月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110490

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PA211-0335  
【提出日】 平成12年11月30日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/42  
【発明の名称】 レジスト剥離剤  
【請求項の数】 6  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県新南陽市政所4丁目6番6-404号  
【氏名】 原 靖  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003300  
【氏名又は名称】 東ソー株式会社  
【代表者】 田代 圓  
【電話番号】 (03)5427-5134  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 003610  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト剥離剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過酸化水素及び第四級アンモニウム塩からなることを特徴とするレジスト剥離剤。

【請求項2】 第四級アンモニウム塩が、第四級アンモニウムヒドロキシドであることを特徴とする請求項1に記載のレジスト剥離剤。

【請求項3】 第四級アンモニウム塩が、テトラアルキルアンモニウム塩又はトリアルキルヒドロキシルアルキルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のレジスト剥離剤。

【請求項4】 過酸化水素及び第四級アンモニウム塩に、アミン類、水溶性有機溶媒、及び水から成る群より選ばれる少なくとも一種を添加することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項5】 水溶性有機溶媒が、スルホキシド類、スルホン類、N, N-ジメチルホルムアミド、アミド類、ラクタム類、イミダゾリジノン類、グリコール類、及びグリコールエーテル類からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載のレジスト剥離剤。

【請求項6】 チタン酸化物を剥離することを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路、プリント配線基板の製造工程におけるフォトレジスト層及びチタン酸化物を剥離するための剥離剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路は、基体上にフォトレジストを塗布し、露光、現像の後、エッチングを行い、回路を形成した後、フォトレジストを基体上から剥離するか、回路形成の後、アッシングを行い、レジストを除去した後、残ったレジスト残渣を

剥離する方法で製造される。フォトレジストを基体上から剥離するため、あるいはレジスト残渣を基体上から剥離するため、従来、様々なレジスト剥離剤が提案されてきた。特開昭62-49355号公報にはアルカノールアミン類を用いたレジスト剥離液組成物が開示されている。ところが、アルカノールアミンを用いた剥離液組成物では、ドライエッチング、アッシング、イオン注入などの処理をされ無機的性質に変質したレジスト残渣の剥離には不十分となっている。また、最新のサブミクロン処理技術では、TiN, TiSiなどを含む金属材料が使用されるが、これらの金属材料を使用した場合、処理中にチタン酸化物などの安定な副産物が生じる。従来使用してきたアルカノールアミンではチタン酸化物を剥離することができなかった。

#### 【0003】

そこで、最近になってより剥離性の優れたレジスト用剥離液組成物としてヒドロキシルアミンを含むものが提案された。例えば特開平4-289866号公報には、ヒドロキシルアミンとアルカノールアミンを含むレジスト用剥離液組成物が、特開平6-266119号公報にはヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、カテコールを含むレジスト用剥離液組成物が提案されている。このヒドロキシルアミンを含むレジスト用剥離組成物は、優れたチタン酸化物剥離性を示すものの、不安定な化合物のため、分解、爆発などの危険性がある。

#### 【0004】

さらに、過酸化水素と酸を組み合わせたレジスト剥離剤も提案されているが（例えば特開昭64-15740号公報）、塩基性で溶解するアルカリ現像型のフォトレジストの剥離には最適とは言えなかった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来提案されてきたレジスト剥離剤は、剥離性、特にチタン酸化物の剥離性が不十分であったり、分解、爆発の危険性がある。そのため、本発明の目的は、爆発の危険性の高いヒドロキシルアミンを含有せず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、レジスト剥離剤について鋭意検討した結果、過酸化水素及び第四級アンモニウム塩から成るレジスト剥離剤がレジストの剥離性及びチタン酸化物の剥離性に優れたレジスト剥離剤として用いることができるを見出しつつ、本発明を完成させるに至った。

## 【0007】

すなわち、本発明は、過酸化水素及び第四級アンモニウム塩からなることを特徴とするレジスト剥離剤である。

## 【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0009】

本発明のレジスト剥離剤の必須成分は、過酸化水素及び第四級アンモニウム塩である。過酸化水素は、酸性下では酸化剤として作用し、アルカリ性下では還元剤として作用する。チタン酸化物には、4価、3価、2価の酸化物があり、4価のチタン酸化物（二酸化チタン）最も難溶性で剥離しにくい。この4価のチタン酸化物（二酸化チタン）はアルカリ水溶液に難溶の化合物であるが、還元すると可溶となる。したがって、第四級アンモニウム塩存在下、アルカリ性で過酸化水素を還元剤として作用させることにより、最も難溶性なチタン酸化物（二酸化チタン）を含め、いずれのチタン酸化物も剥離することができる。

## 【0010】

本発明のレジスト剥離剤に使用する過酸化水素は無水、水溶液の他に、尿素や第四級アンモニウム塩などの過酸化水素化物も使用できる。ただし、最も一般的なのは水溶液である。本発明のレジスト剥離剤には、過酸化水素以外の成分も存在するため、過酸化水素水の濃度を限定することは困難である。しかしあえて例示すると、レジスト剥離性能が十分に発揮されるまで水を除去するのに多大な時間と労力を要することや、第四級アンモニウム塩と混合した際に発熱、分解が生じ、取扱いが困難になること等を考慮すると、0.1%~80%の過酸化水素水を使用するのが好ましい。

## 【0011】

本発明のレジスト剥離剤に使用できる第四級アンモニウム塩は、レジスト剥離剤をアルカリ性にするために使用する。したがって、水に溶かしてアルカリ性を示す第四級アンモニウム塩ならいざれも使用することができるが、第四級アンモニウムヒドロキシドが特に好ましい。ヒドロキシド以外の塩（例えば、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、フェノール塩などの弱酸の塩）も問題なく使用することができるが、レジスト剥離性、チタン酸化物剥離性にはヒドロキシドが最も優れている。第四級アンモニウムヒドロキシドを例示すると、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド（コリン）などのトリアルキルヒドロキシルアルキルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

## 【0012】

本発明のレジスト剥離剤は、過酸化水素、第四級アンモニウム塩以外にアミン類、水溶性有機溶媒、及び水からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加しすることができる。アミンは、レジスト剥離剤として一般に使用されているアミン類を添加しても良い。レジスト剥離剤に添加できるアミン類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリンなどのアルカノールアミン類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペラジン、N-(2-アミ

ノエチル)ピペラジン、トリエチレンジアミンなどのエチレンアミン類、N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルピペラジン、N, N, N'-トリメチルアミノエチルピペラジンなどのN-アルキルエチレンアミン類、エチレンアミン以外のプロパンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのジアミン類、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、モルホリン、シクロヘキシルアミン、2-エチル-ヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリンなどのモノアミン類、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類が挙げられる。また、腐食、危険性を鑑みれば好ましいことではないが、ヒドロキシルアミン類も添加することができる。これらアミン類は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

## 【0013】

本発明のレジスト剥離剤には水溶性有機溶媒も添加することができる。この水溶性有機溶媒もレジスト剥離剤として一般に使用しているものを使用することができる。水溶性有機溶媒を例示すると、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドンなどのラクタム類、1, 3-ジメジル-2-イミダゾリジノンなどのイミダゾリジノン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル

、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類が挙げられる。これら水溶性有機溶媒は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

## 【0014】

過酸化水素、第四級アンモニウム塩、水、アミン類、水溶性有機溶媒の比率は、それぞれ使用する化合物が異なると、変化するため限定することは困難であるが、過酸化水素が0.1～30重量%、第四級アンモニウム塩が1～50重量%、水が1～90重量%、アミン類が1～50重量%、水溶性有機溶媒が1～50重量%である。この範囲をはずれても使用できないことはないが、レジストの剥離性が低下する。

## 【0015】

本発明のレジスト剥離剤は、レジストを剥離する際に各成分を添加して使用しても良いし、あらかじめ各成分を混合しておいてから使用しても良い。各成分を混合する順序は、まず第四級アンモニウム塩に過酸化水素を添加し、次いでアミン類を添加する。水溶性有機溶媒はどの段階で混合しても良い。過酸化水素に第四級アンモニウム塩を添加すると過酸化水素の分解が盛んになるため好ましくなく、また第四級アンモニウム塩と過酸化水素を混合する前にアミン類を過酸化水素と接触させても過酸化水素とアミン類が反応してしまうため好ましくない。

## 【0016】

本発明のレジスト剥離剤は、ポジ型、ネガ型を含めて、アルカリ水溶液で現像できるレジストに利用できる。

## 【0017】

本発明のレジスト剥離剤は、無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜、または無機基体上に塗布されたフォトレジスト膜をドライエッチング後に残存するフォトレジスト層、あるいはドライエッチング後にアッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物などを剥離するのに用いられる。その際には、加熱、超音波などで剥離を促進しても良い。

## 【0018】

本発明のレジスト剥離剤の使用方法は浸漬法が一般的であるが、その他の方法を使用しても一向に差し支えない。

## 【0019】

## 【実施例】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0020】

## 実施例1～実施例7、比較例1～比較例4

シリコンウェハ上に、市販のポジ型フォトレジストを2μmの厚みで塗布し、プリベークした。次いで、マスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)で現像した。エッチングを行った後、プラズマアッシング処理を行った。このシリコンウェハを表1に示す剥離液に80℃、30分浸漬し、その後水洗いし、乾燥した。表面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジスト変質膜の剥離性、及びチタン酸化物の剥離性を調べた。

## 【0021】

なお、実施例の剥離液は、80℃で第四級アンモニウム塩水溶液に過酸化水素水を添加し、発泡が無くなるまで攪拌した後、過剰の水を除き、アミン類、有機溶媒を添加して調製した。

## 【0022】

## &lt;レジスト剥離性及びチタン酸化物の剥離性&gt;

変質膜のレジスト剥離性及びチタン酸化物の剥離性は以下の様に評価した。

## 【0023】

○：剥離性良好

△：一部残存物有り

×：大部分残存していた

なお、表1の記載を簡潔にするため、以下の略記号を使用した。

## 【0024】

TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

TEAH: テトラエチルアンモニウムヒドロキシド

TPAH: テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド

TMHEAH:

トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド

TETA: トリエチレンテトラミン

DMSO: ジメチルスルホキシド

MEA: モノエタノールアミン

HA: ヒドロキシルアミン

【0025】

【表1】

	組成 (括弧内は重量%)				レジスト剥離性	チタン酸化物剥離性
実施例1	TMAH(16)	過酸化水素(6)	水(78)	—	—	○
実施例2	TMAH(14)	過酸化水素(5)	水(70)	TETA(11)	—	○
実施例3	TMAH(14)	過酸化水素(5)	水(70)	—	DMSO(11)	○
実施例4	TEAH(30)	過酸化水素(15)	水(55)	—	—	○
実施例5	TEAH(16)	過酸化水素(10)	水(60)	TETA(4)	DMSO(10)	○
実施例6	TPAH(5)	過酸化水素(3)	水(90)	—	—	△
実施例7	TMH-EAH(20)	過酸化水素(5)	水(75)	—	—	○
比較例1	TMAH(16)	—	水(84)	—	—	×
比較例2	—	過酸化水素(6)	水(94)	—	—	△
比較例3	MEA(16)	—	水(70)	TETA(4)	DMSO(10)	△
比較例4	HA(16)	—	水(70)	TETA(4)	DMSO(10)	○

【0026】

## 【発明の効果】

本発明のレジスト剥離剤は、不安定で危険性の高いヒドロキシルアミンを含まず、剥離性に優れたレジスト剥離剤として使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、爆発の危険性の高いヒドロキシルアミンを含有せず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤を提供することにある。

【解決手段】 過酸化水素及び第四級アンモニウム塩からなるレジスト剥離剤を製造し、用いる。

【選択図】 選択図なし

出願人履歴情報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日 1990年12月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県新南陽市開成町4560番地

氏 名 東ソー株式会社